

REMARKS

The present application relates to process for manufacturing a carbon fiber.

Claims 1 - 15 and 17 - 29 are pending, with claims 20 - 29 being withdrawn, and claims 1 - 15 and 17 - 19 being rejected. On page 2 of the Office Action, claim 2 was rejected under 35 U.S.C. § 112, second paragraph, as being indefinite. On page 3 of the Office Action, claims 1 - 7, 12 - 15, and 17 - 19 were rejected under 35 U.S.C. § 102(a, e) as being anticipated by Dugan (U.S. Patent 6,583,075). On page 5 of the Office Action, claims 1 - 7, 12 - 15 and 17 - 19 were rejected under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over Masaru et al (JP 2001-073226) ("Masaru") in view of Dugan. On page 9 of the Office Action, claims 8 - 11 were rejected under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over Dugan as applied to claims 1 - 7, 12 - 15 and 17 - 19 above, and further in view of Powell et al (U.S. Patent 3,852,428) ("Powell") and Kiyohide (JP 03-064525) ("Kiyohide").

On page 10 of the Office Action, claims 1 - 6 and 12 - 14 were provisionally rejected on the ground of nonstatutory obviousness-type double patenting as being unpatentable over claim 44 of copending Application No. 10/578,776. On page 11 of the Office Action, claim 15 was provisionally rejected on the ground of nonstatutory obviousness-type double patenting as being unpatentable over claim 39 of copending Application No. 10/578,776. Lastly, on page 11 of the Office Action, claims 7 and 17 - 19 were provisionally rejected on the ground of nonstatutory obviousness-type double patenting as being unpatentable over claim 37 of copending Application No. 10/578,776 in view of Dugan.

From page 12 of the Office Action, Applicant acknowledges with appreciation that the Examiner considers claims 8 - 11 to be allowable (if rewritten in independent form).

Applicant has amended claim 1 to delete the term “polyacrylonitrile” and to recite “by contacting to gas containing oxygen and/or halogen gas” to further identify what Applicant regards as the invention. Support for this amendment can be found at, for example, page 17, lines 5 - 31 of the specification.

Rejection under 35 U.S.C. § 112

Claim 2 was rejected under 35 U.S.C. § 112, second paragraph, as being indefinite. The Examiner indicated that it was not clear from the specification or claims how “free volume diameter” is determined and the term “free volume diameter” does not have any specific meaning in the art and has not been define by the specification.

In response, Applicant respectfully submits that the phrase “free volume diameter” is defined at page 21, lines 11 - 15 of the specification. Furthermore, this terminology is recognized in the art. In this regard, please find attached an article describing “free volume diameter” and a partial translation thereof. See TRC NEWS No. 80, July 2002.

Applicant respectfully submits that the phrase “free volume diameter” is defined in the specification and has a recognized meaning in the art; therefore the requirements of 35 U.S.C. § 112, second paragraph, are clearly met.

Response to the Rejection under 35 U.S.C. § 102

Applicant respectfully submits that present claim 1 and claims dependent thereon are not anticipated by Dugan.

Present claim 1 recites, “. . . at least one thermoplastic carbon precursor selected from the group consisting of pitch, polycarbodiimide, polyimide, polybenzazole and aramide. . .”

Therefore, the presently claimed invention is novel over Dugan, because Dugan does not disclose all the requirements of present claim 1.

Response to the Rejection under 35 U.S.C. § 103 based on Masaru in view of Dugan

Applicant respectfully submits that the combination of Masaru in view of Dugan does not render claim 1 and claims dependent thereon obvious.

Masaru cures a phenol resin using aldehyde in the presence of a cross-linking catalyst, using a solution of 5 to 20% weight of formaldehyde. See paragraphs [0018] and [0019]. The presently claimed invention recites that the stabilization treatment is performed in contact with a gas containing oxygen and/or a halogen gas. See claim 1.

Masaru uses a wet process. In contrast, the presently claimed invention uses a vapor phase process. Masaru is different from the present invention in using aldehyde and a crosslinking catalyst.

The method disclosed in Masaru has the drawback that:

“... the phenol resin must be stabilized by a wet process for a long time and is hardly aligned and hardly graphitized, with the result that the development of strength and elastic modulus from the obtained fine carbon fiber cannot be expected.” See page 2, lines 26 - 35 of the specification.

Dugan is different from the presently claimed invention because Dugan does not disclose all the requirements of the thermoplastic carbon precursor. Masaru is different from the presently claimed invention in the performance of the stabilization treatment. Thus, the combination of Dugan and Masaru does **not** reach the present invention. Therefore, the present invention is patentable over Masaru in view of Dugan.

Response to the Rejection under 35 U.S.C. § 103 based on Powell and Kiyohide

Applicant respectfully submits that the proposed combination of Dugan, Powell, and Kiyohide does not render claim 1 and claims dependent thereon obvious.

Powell discloses employing an organic material. However, the amount of organic material is completely different from the presently claimed invention as summarized in the table below.

	Claim 1	Powell
Organic material (thermoplastic resin)	100 percent by weight	0.05 - 30 percent by weight

Kiyohide discloses removing the thermoplastic resin before or during stabilization, i.e. "infusibilizing" treatment. See the English Abstract of Kiyohide. In the presently claimed invention, the thermoplastic resin is removed after stabilization treatment. Therefore, thermal decomposition or melt adherence of the carbon precursor is avoided in the presently claimed invention.

In summary, Dugan does not disclose all the requirements of the thermoplastic carbon precursor. Kiyohide is different from the presently claimed invention in the timing of when the thermoplastic resin is removed. The amount of thermoplastic resin in Powell is different from the presently claimed invention. Therefore, the proposed combination of Dugan, Kiyohide, and Powell does not reach the presently claimed invention. Thus, Applicant respectfully submits that the presently claimed invention is patentable over Dugan in view of Powell and Kiyohide.

Response to the Provisional Nonstatutory Obviousness-type Double Patenting Rejections

Applicant respectfully requests that the Examiner hold these provisional rejections in abeyance.

In view of the above, reconsideration and allowance of this application are now believed to be in order, and such actions are hereby earnestly solicited.

If any points remain in issue which the Examiner feels may be best resolved through a personal or telephone interview, the Examiner is kindly requested to contact the undersigned attorney at the local Washington, D.C. telephone number listed below.

The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

Respectfully submitted,


SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Date: January 22, 2009



Joseph J. Rych, Jr.
Registration No. 26,577

(Translation)

[Special Features] Nanotechnology

(3) Evaluation of Empty Hole by Positron Annihilation Method

-Measurement of free volume of polymer-

Material Property Research Dept. Hiroyuki HOSOMI, et al.

1. Introduction

Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy ("positron annihilation method" hereinafter) is a method of nondestructively evaluating the size, number and density of empty hole or empty space by measuring a time period (positron annihilation lifetime) for which positron enters a sample and annihilates. In the beginning, it was developed as a method of measuring a metal or semiconductor for an atomic defect or measuring a porous material for pores, but is recently applied to the evaluation of an empty space (free volume) in a polymer. This report gives a general introduction to a positron annihilation method and will then address an example in which it is applied to the evaluation of free volume of a polymer.

2. What is the positron annihilation method?

A positron is a particulate having a mass equivalent to that of an electron and having an opposite positive charge, so that an empty hole having a radius of 0.1 to 10 nm can be detected when it is used as a probe. A positron that is caused to enter a sample is repulsed by an atomic nucleus and is more highly probably caught in an empty hole. A positron in the empty hole soon collides with an electron that exudes on the empty hole surface to be annihilated. The greater the empty hole, the lower the probability of positrons colliding with electrons is, and the annihilation lifetime of the positrons increases (Fig. 1).

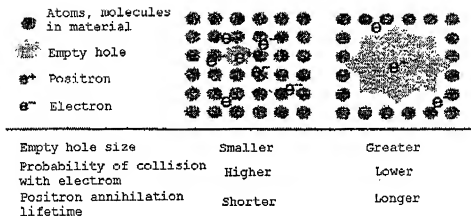


Fig. 1 Relationship of empty hole size and positron lifetime (schematic showing)

Practically, a relationship shown in Fig. 2 is formed between the empty hole size and the positron annihilation lifetime. Porous materials of which the pore sizes are known are plotted in Figure, while it is seen that the lifetime of positrons increases with an increase in the pore diameter. When this relationship is used, therefore, the size of an empty pore can be estimated on the basis of the positron annihilation lifetime.

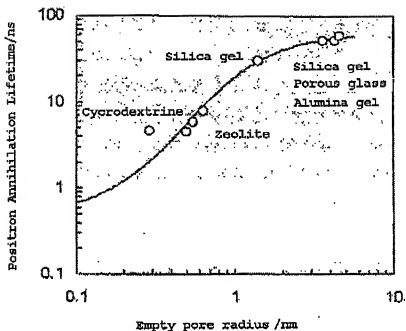


Fig. 2 Relationship of empty pore radius and positron lifetime

3. Measurement method of positron annihilation lifetime

As a source for generating positrons, $^{22}\text{NaCl}$ composed of radioactive isotope ^{22}Na is often used. ^{22}Na causes β -decay into ^{22}Ne , and in its process, it emits positrons and γ -ray of 1.28 MeV at the same time. Positrons that enter a sample are once caught in an empty hole and then collide with electrons that exude on the empty hole surface to be annihilated. In this case, they emit γ -ray of 511 keV. Therefore, using the γ -ray of 1.28 MeV as a start signal and using the γ -ray of 511 keV as a stop signal, a time lag between these two is measured, whereby a positron annihilation lifetime can be determined.

Fig. 3 shows a general apparatus for measuring a positron annihilation lifetime. A start side (shown in red) for detecting γ -ray of 1.28 MeV and a stop side (shown in blue) for detecting γ -ray of 511 keV are constituted of the entirely equivalent systems. A start signal and a stop

signal are sent to a control circuit portion (shown in black) to be processed.

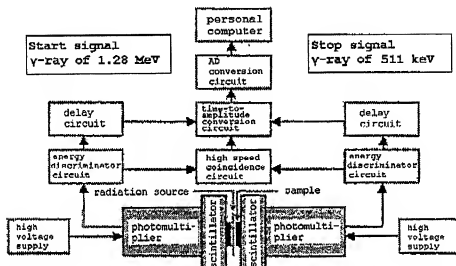


Fig.3 System for measuring positron annihilation lifetime

As a form of a sample, the form of a film is preferred, while samples such as a powder, a liquid, etc., different from the film in form can be measured when a special sample folder is used.

【特集】ナノテクノロジー
(3) 陽電子消滅法による
ナノサイズの空孔評価
—高分子の自由体積測定—

材料物性研究所 細見 博之・細井 俊己・石切山 一彦

1. はじめに

陽電子消滅寿命測定法 (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy; 以下、陽電子消滅法) は、陽電子が試料に入射してから消滅するまでの時間 (陽電子消滅寿命) を計測して、物質中に存在する空孔・空隙の大きさや数濃度を非破壊的に評価する手法である。当初は金属・半導体の原子欠陥や多孔性物質の微孔の計測手法として開発されたが、最近では高分子中に存在する空隙 (自由体積) の評価にも応用されている^{1,2)}。本稿では、陽電子消滅法について概説した後に、高分子の自由体積の評価に適用した例を紹介する。

2. 陽電子消滅法とは

陽電子は電子と等質量で、反対の正電荷を有する粒子のため、それをプローブとして用いると、半径0.1~10 nm程度の空孔を検出できる。試料中に入射された陽電子は、原子核からの反跳を受けて、電子密度が希薄な空孔に捕獲される確率が高くなる。空孔中の陽電子はやがて空孔の表面にしみ出した電子と衝突して消滅する。空孔が大きいほど、陽電子が電子と衝突する確率は低くなり、陽電子の消滅寿命は長くなる (図1)。

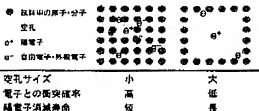


図1 空孔サイズと陽電子寿命との関係 (模式図)

実際には、空孔の大きさと陽電子消滅寿命との間には、図2に示すような関係が成立している^{3,4)}。図中には、細孔サイズ既知の多孔性物質についてもプロットしているが、孔径の増大とともに陽電子の寿命が長くなることが分かる。したがって、この関係を使えば、陽電子消滅寿命から空孔の大きさを見極めることができる。

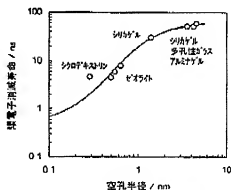


図2 空孔半径と陽電子寿命との関係^{3,4)}

3. 陽電子消滅寿命の測定方法

陽電子の発生源として、放射性同位元素²²Naから成る²²NaClがよく用いられている。²²Naは²²Neにβ+崩壊するが、その過程で陽電子と1.28 MeVのγ線を同時に放出する。一方、試料へ入射した陽電子は一息空孔に捕獲された後、空孔の表面にしみ出した電子と衝突して消滅するが、その際に511 keVのγ線を放出する。したがって、1.28 MeVのγ線をスタート信号、511 keVのγ線をストップ信号として、両者の時間差を計測することにより、陽電子消滅寿命を求めることができる。

図3に一般的な陽電子消滅寿命の測定装置を示す。1.28 MeVのγ線を検出するスタート側 (赤色で表示) とは、511 keVのγ線を検出するストップ側 (青色で表示) とは、全く同等のシステムで構成されている。スタート信号とストップ信号は、制御回路部 (黒色で表示) に送られて処理される。

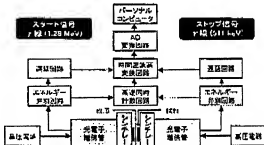


図3 陽電子消滅寿命測定システム

試料形態としては、フィルム状が好適であるが、特殊な試料ホルダを使用すれば、フィルム以外の粉末や液体などの試料でも測定することができる。

4. 高分子の自由体積とは

高分子は、高分子鎖によって占められている部分と高分子鎖間に存在する空隙とから成る。前者は占有体積、後者は自由体積と呼ばれている。図4に示すように、一般的な高分子における比容（密度の逆数）の温度依存性は、ガラス転移温度以下では小さく、ガラス転移温度以上では大きい。ガラス転移温度以下の熱膨張は分子振動の激化で生じるため、占有体積のみがわずかに増大するだけであり、自由体積の総量はほとんど変化しない。これに対して、ガラス転移温度以上では、分子振動の激化（占有体積の増大）に、主鎖のミクロブラウン運動が附加されるため、自由体積の増大傾向が著しくなり、高分子の自由体積は、ガラス転移現象と密接に関わっているだけでなく、緩和現象、レオロジー特性、機械物性などの高分子物性にも影響を及ぼしている³。しかし、自由体積のサイズはサブナノメートル級と小さいため、これまで、その大きさや数濃度の分布を正確に求めるのは、事実上困難であったことから、陽電子消滅法が脚光を浴びている。

5. 高分子の自由体積の測定例

5.1 各種高分子の自由体積

図5(a)に表裏における各種高分子の陽電子消滅寿命曲線を示す。ナイロン6やポリエチレンテトラレート(PET)に比べて、シリコンゴムの寿命曲線は長寿命側まで裾を引いており、しかも長寿命側のカウント数が多いことが分かる。

図中には、参考までにシリコン半導体の寿命曲線の実測定結果も示している。半導体中には原子欠陥は存在するが、自由体積のような大きな空隙は存在しない

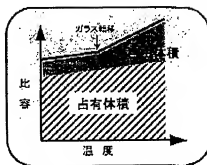


図4 高分子の自由体積（概念図）

ため、2 ns以上の長寿命成分はほとんど検出されてない。

図5(b)は、図5(a)の陽電子消滅寿命曲線から自由体積分布曲線を算出した結果である。横軸は陽電子消滅寿命から求めた自由体積半径であり、サブナノメートルオーダー（0.15~0.45 nm）である。縦軸は陽電子のカウント数から求められる値であり、自由体積の数濃度にはほぼ相当する。シリコンゴムの自由体積半径は、ナイロン6やPETに比べて大きい。ナイロン6とPETの自由体積の平均半径はほぼ同等であるが、ナイロン6の分布はよりシャープになっている。燃料電池用のイオン交換膜として最近注目を集めているナフィオンの自由体積半径は、シリコンゴムと同程度に大きいものの、その数濃度はシリコンゴムに比べてかなり少ない。

このように、高分子の自由体積の分布は、その種類（化学構造や高次構造など）に依存しているため、高分子ごとに異なる。また、たとえ同種の高分子であっても、製造条件等が異なれば、自由体積の大きさや数濃度が変化することが知られており、様々な物性値との

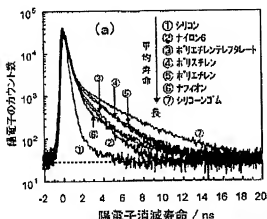
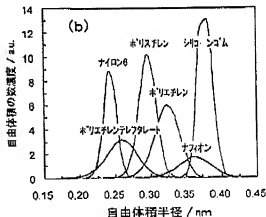


図5 各種高分子の陽電子消滅寿命曲線 (a) と自由体積分布曲線 (b)



相関が検出されている。一例を挙げると、岡本らは陽電子消滅法から求めた自由体積と気体の拡散係数との関係についての研究を行い、自由体積が大きいほど拡散係数が大きくなる傾向にあることを見出している⁹⁾。

5.2 薄膜フィルムの自由体積分布

低密度ポリエチレン (LDPE) とポリエチレンテレフタレート (PET) が使用された市販の包装用フィルムについて、陽電子消滅寿命測定を行い、自由体積分布曲線を算出した。その結果、図6に示すように、LDPEとPETに対応する明瞭な二つのピークが認められ、ブレンドポリマー等への陽電子消滅法の適用の有効性が示唆された。

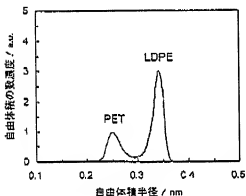


図6 薄膜フィルムの自由体積分布曲線

6. おわりに

ガス吸着法、水銀圧入法、DSC法⁴⁾、小角X線散乱法¹⁰⁾をはじめとする既存の空孔分析手法では、検出が困難であったサブナノメートル〜ナノメートルオーダーの空孔・空隙を容易に評価できる陽電子消滅寿命測定法について既述するとともに、その手法を用いて高分子の自由体積を評価した例を紹介した。

ナノメートル以下の空孔評価は、近年のナノテクノロジーの隆盛と対応して、今後ますますその重要性を高めていくものと思われる。弊社では、高分子材料に限定してきた陽電子消滅法の委託分析の業務範囲を高分子以外の材料(金属、半導体、多孔性物質、ナノテク材料など)へ応用展開すべく、測定装置の改良等を進めている。さらに、本報で紹介した通常の陽電子消滅法では測定が困難とされるLow-k膜等の薄膜材料、板状材料、ナノテク材料、膜敷設材料などにも適用できる陽電子ビーム法¹¹⁾への取り組みも既に開始している。

今後とも皆様のニーズに迅速に対応するために、技術レベルの向上に努めてまいりますので、陽電子消滅法の積極的なご活用をよろしくお願い致します。

なお、本報で紹介した陽電子消滅寿命測定は、独立行政法人 産業技術総合研究所 材料分析研究室との共同研究の一環として、小林俊規 室長の指導の下で実施したものです。この場をお借りして、厚く御礼申し上げます。

7. 参考文献

- 1) 日本アイソトープ協会編、「陽電子計測の科学」、日本アイソトープ協会、東京(1993)。
- 2) 李洪珍, 氏平祐輔, ぶんせき, 1. 11 (1999)。
- 3) K. Tanaka, M. Ito, H. Kita, K. Okamoto, Y. Ito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 3011 (1995)。
- 4) 南中俊也, 岩戸庸子, 石切一郎, 今有紀子, 林榮治, 片桐元, THE TRC NEWS, 78, 25 (2002)。
- 5) 斎藤義和, THE TRC NEWS, 78, 17 (2002)。
- 6) R. Suzuki, T. Ohdaira, Y. Shioya, T. Ishimaru, Jpn. J. Appl. Phys. 40, L414 (2001)。

梶見 博之



材料物性第2研究室
2000：横浜国立大学大学院
理工学研究所化学専攻
修士課程修了
専門：陽電子消滅法、熱分析
趣味：旅行(温泉、名所巡り)

細井 俊己



材料物性第2研究室 研究員
1962：愛知県立岡崎工業高等学校
紡織科卒業
専門：熱分析
趣味：家庭菜園

石切山一彦



材料物性研究室 部長
1981：横浜国立大学大学院
工学研究所修士課程修了
理学博士(九州大学)
専門：熱分析
趣味：読書・炊事